

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-127913

(P2004-127913A)

(43) 公開日 平成16年4月22日 (2004.4.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
H01M 4/02	H01M 4/02 D	5H011
H01M 2/02	H01M 2/02 A	5H017
H01M 4/58	H01M 2/02 K	5H029
H01M 4/62	H01M 4/58	5H050
H01M 4/66	H01M 4/62 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-160969 (P2003-160969)
 (22) 出願日 平成15年6月5日 (2003.6.5)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-223862 (P2002-223862)
 (32) 優先日 平成14年7月31日 (2002.7.31)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005821
 松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100072431
 弁理士 石井 和郎
 (74) 代理人 100117972
 弁理士 河崎 真一
 (72) 発明者 加藤 文生
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下
 電器産業株式会社内
 (72) 発明者 尾浦 孝文
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下
 電器産業株式会社内

最終頁に続く

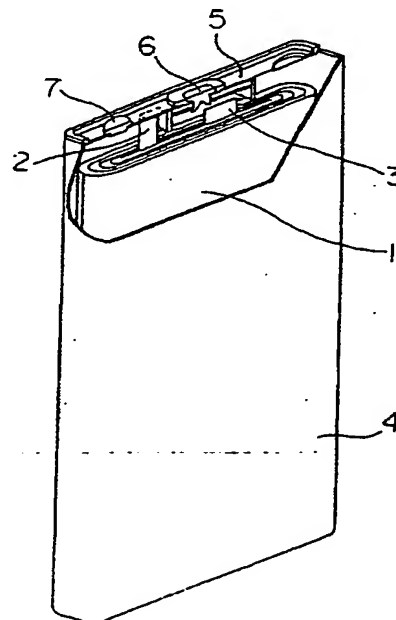
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高エネルギー密度のリチウム二次電池の充放電サイクル特性を大幅に改善すると同時に放電レート特性、低温放電特性および安全性（耐熱性）を向上もしくは維持させる。

【解決手段】 バルクメソフェーズピッチを粉砕して作製した基材と、軟化状態にあるピッチおよび／または熱硬化性樹脂とを混練・造粒し、炭素化・黒鉛化して得た人造黒鉛粒子Aと、円形度の大きい球状黒鉛粒子Bとの混合物からなる活物質を銅芯材上に固定させた負極を用いてリチウム二次電池とする。

【選択図】 図1



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極、負極および非水電解液からなるリチウム二次電池であって、
前記負極が、銅芯材および前記芯材上に固定された負極合剤層からなり、
前記負極合剤層が、人造黒鉛粒子Aと、球状黒鉛粒子Bとの混合物からなる活物質を含み、

前記人造黒鉛粒子Aは、黒鉛組織が粒子内でランダムに配向した等方性人造黒鉛粒子であって、

- (1) 粉末X線回折法で求められる(002)面の面間隔 d_{002} が 3.362 \AA 以下、
 - (2) 密度 1.6 g/cm^3 にペレット成形してX線回折測定を行った場合の回折パターンにおける(002)面に帰属されるピーク強度 I_{002} と(110)面に帰属されるピーク強度 I_{110} との比： I_{002}/I_{110} が1000以下、
 - (3) 平均粒子円形度が $0.85\sim 0.95$ 、
 - (4) レーザー回折式粒度分布計を用いて測定した体積分率50%時の粒子径 D_{50} が $15\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ で、体積分率10%時の粒子径 D_{10} と体積分率90%時の粒子径 D_{90} との比： D_{10}/D_{90} が $0.2\sim 0.5$ 、
 - (5) タップ密度が 1 g/cm^3 以上、
 - (6) BET法を用いて測定した比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、
- 前記球状黒鉛粒子Bは、

- (1) 平均粒子円形度が $0.88\sim 1$ 、
 - (2) レーザー回折式粒度分布計を用いて測定した体積分率50%時の粒子径 D_{50} が $5\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 、
 - (3) 粉末X線回折法で求められる(002)面の面間隔 d_{002} が 3.357 \AA 以下、
 - (4) BET法を用いて測定した比表面積が $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である
- リチウム二次電池。

【請求項 2】

前記人造黒鉛粒子Aが、バルクメソフェーズピッチを粉砕して作製した基材と、軟化状態にあるピッチおよび／または熱硬化性樹脂とを、混練・造粒し、得られた造粒物を $700\sim 1500^\circ\text{C}$ で炭素化し、さらに $2500\sim 3000^\circ\text{C}$ で黒鉛化して得た粒子である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】

前記球状黒鉛粒子Bの前記活物質全体に占める混合比率が、 $5\sim 45$ 重量%である請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】

前記正極と、前記負極とが、セパレータを介して捲回されて電極群を構成しており、角型の金属ケースあるいはアルミニウム箔と樹脂膜とのラミネートシートからなるケースに封入されている請求項1～3のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

前記負極合剤層が、さらに、ブタジエン単位を含むゴム状結着剤とセルロース系造粘剤とを含む請求項1～4のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】

前記球状黒鉛粒子Bが、天然黒鉛粒子および／または部分的に表面だけを非晶質化する改質処理がなされた天然黒鉛粒子である請求項1～5のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】

前記ゴム状結着剤の添加量が、前記活物質100重量部に対して3重量部以下であり、前記負極合剤層の密度が、 $1.6\sim 1.8\text{ g/cm}^3$ であり、前記負極合剤層の厚みが、 $40\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である請求項5記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池、特に黒鉛からなる活物質を含む負極と、リチウム含有遷移金属酸化物からなる活物質を含む正極と、セパレータと、非水電解液とを具備するリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】**【従来の技術】**

電子機器のポータブル化およびコードレス化が進むにつれ、その駆動用電源として、小型かつ軽量で高エネルギー密度を有するリチウム二次電池が、有望視されている。例えばリチウムイオンの可逆的な吸蔵・放出が可能な炭素材を活物質とした負極と、リチウムを含む遷移金属複合酸化物を活物質とした正極と、セパレータと、非水電解液とから構成された、ロッキングチェア型のいわゆるリチウムイオン二次電池が、すでに実用化され、急速に普及している。

【0003】

ここで、負極に関しては、各種炭素材の中でも結晶性の高い黒鉛（グラファイト）の粒子が、最近では主流となっている。その理由として、黒鉛粒子は、（１）電子伝導性が高く大電流での放電性能に優れる、（２）放電に伴う電位変化が少なく定電力放電等の用途に適する、（３）真密度が大きいので嵩密度の大きい粒子として得られ、電池の高エネルギー密度化に適する、といった点が挙げられる。

【0004】

現在、リチウム二次電池の負極の黒鉛としては、

I. 天然黒鉛粒子であって、原鉱からの粉碎工程等の過程で、鱗片状粒子に対して塊状化（球形化）を施した塊状化天然黒鉛、

II. 人造黒鉛粒子であって、ある種のコークスまたはコークスと各種ピッチとの造粒粒子等を黒鉛化した材料、および

III. ピッチやタールの加熱時に生成するメソフェーズ炭素（液晶の一種）を活用した特殊人造黒鉛粒子、が中心となっている。

【0005】

特殊人造黒鉛粒子には、

（１）メソフェーズ小球体の分離抽出品を、炭素化および黒鉛化した材料（黒鉛化MCM B）、

（２）メソフェーズ小球体の重合成長により形成される熔融状メソフェーズピッチを紡糸し、表面酸化による不融化を行い、その上で炭素化し、さらに裁断・粉碎し、黒鉛化した材料（黒鉛繊維ミルド、ないしは黒鉛化ミルドMCF）、

（３）メソフェーズ小球体の重合成長により形成される熔融性の少ないバルクメソフェーズピッチの粉碎粒を、炭素化および黒鉛化した材料（黒鉛化バルクメソフェーズ）等がある。

【0006】

近年のリチウム二次電池の高エネルギー密度化に対応して、上記I～IIIの黒鉛の高性能化が試みられている。

天然黒鉛粒子（I）は、ほぼ黒鉛の理論容量（ 372mAh/g ）に近い可逆容量が得られていることから、電極への高密度充填等が検討されている。例えば、高密度充填に適するように、粒子形状を調整する技術の蓄積が活発である。また、黒鉛粒子表面に露出したエッジ面を、易黒鉛化性炭素に分類される非晶質炭素で被覆することが提案されている（特許文献1）。この提案によれば、初期充電時に起こる黒鉛粒子表面での電解液の分解反応を抑制し、分解反応に伴う不可逆容量を低減させることができる。

【0007】

人造黒鉛粒子（II）や特殊人造黒鉛粒子（III）は、現状、黒鉛の理論容量に近い可逆容量が得られていない（天然黒鉛に比べて可逆容量が劣る）。そのため、原料のコークス、ピッチもしくはタール類の純度を高める検討、材料に応じて黒鉛化条件を適正化する検討、黒鉛化を促進する触媒種を添加する検討等が行われている。すなわち、粒子の黒鉛

化度を高めて、可逆容量を向上させる検討が積極的になされている。なお、このような人造黒鉛では、粒子表面に露出している黒鉛エッジ面の割合は少ないため、初期充電時の不可逆容量は、総じて天然黒鉛 (I) より小さくなる。

【0008】

リチウム二次電池の負極の作製に際しては、活物質として、以上のような黒鉛種のうち、1種を単独で使用する場合もあるし、2種以上を混合して使用する場合もある。

【0009】

負極の作製工程は、一般に、黒鉛活物質粒子を含む水系ペーストや有機系ペーストの調製工程を含む。水系ペーストは、黒鉛活物質粒子と、結着剤としてのSBR (スチレン-ブタジエン共重合体ゴム) 等と、造粘剤としてのCMC (カルボキシメチルセルロース) 等と、適量の水とを混合したものである。また、有機系ペーストは、結着剤および造粘剤としてのPVDF (ポリフッ化ビニリデン) 等と、分散媒としての適量のNMP (N-メチル-2-ピロリドン) 等とを混合したものである。

【0010】

これらのペーストを、銅芯材上に塗布し、乾燥させた後に、所望の厚み・密度になるまで圧延し、裁断・加工し、集電体へのリード溶接等を行って、負極板とする。圧延に際して、負極合剤層の密度は、約 1.6 g/cm^3 程度を上限にする場合が多い。これは、あまり高密度になるまで圧延すると、負極活物質粒子の破碎・崩壊、芯材上からの粒子の脱落・剥離等が起こるからである。

【0011】

ただし、前記のような上限を設けた場合でも、同様に高密度になるまで圧延を施した LiCoO_2 を主活物質とする正極と、適度な機械的強度と空孔率を有する薄型ポリオレフィン製微多孔膜セパレータとを用いることにより、体積エネルギー密度が 350 Wh/L を超える、高エネルギー密度のリチウム二次電池を得ることが可能となっている。

【0012】

近年では、ポータブル機器の小型化・薄型化を容易にする観点から、「薄型、軽量」という付加価値のある高エネルギー密度のリチウム二次電池に対する市場からのニーズが高くなってきている。これらの電池は、非水電解液とともに、極板群を、角型の金属ケースあるいはアルミニウム箔と樹脂膜とのラミネートシートからなるケースに収容したものである。極板群は、負極と正極とセパレータとを、概四角柱状ないしは楕円柱状に捲回したものをを用いる場合が多い。

【0013】

以上のようなリチウム二次電池において、要求される性能は多い。

まず、電池のさらなる高エネルギー密度化を目指し、銅芯材上に固定された負極合剤層を、より一層高密度にする検討がなされている。具体的には、結着剤等も含めた負極合剤層の密度を $1.6 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ 程度にすることが望まれる。しかし、黒鉛材の真密度は、 $2.22 \sim 2.24 \text{ g/cm}^3$ であるため、 1.6 g/cm^3 を超える合剤密度は、極めて高い充填状態に相当する。従って、負極合剤層をロールプレス等で圧延する工程において、合剤層を所定の厚みにまで圧縮できなかつたり、芯材上からの合剤層の剥離・脱落が顕在化したりする、といった製造上の問題が、発生しやすい。

【0014】

これらの問題は、主に負極活物質である黒鉛粒子の種類によって支配されるケースが多い。

本発明者等のこれまでの検討によれば、先述のメソフェーズ炭素に由来する特殊人造黒鉛粒子 (III) では、前者の、合剤層を所定の厚みにまで圧縮できない、という問題が出やすい。

【0015】

この原因として、特殊人造黒鉛粒子 (III) では、粒子間の滑り性が乏しい点があげられる。同材料では、製造工程である炭素化・黒鉛化工程において、粒子間の融着が起こるのを緩和する目的で、前処理として、メソフェーズ粒子表層の不融化 (緩い酸化処理) を

10

20

30

40

50

行なう必要がある。このため、得られた粒子表層は、黒鉛化があまり進行していない非晶質に近い状態になっている。つまり、同材を用いて作製した負極合剤層においては、活物質粒子同士の接触は、実質上、非晶質炭素同士の接触である。

【0016】

層状構造を持たない非晶質炭素は、黒鉛層状構造に特有な粒子間の静電反発（ π 電子の相互作用）が少ないため、滑り性に乏しい。従って、この材料を負極活物質に用いた場合には、高密度の圧延に際して、合剤層を所定の厚みにまで圧縮できない、という問題が発生しやすい。このような問題に対する対策として、例えば、塊状化天然黒鉛ないしは鱗片状天然黒鉛粒子を、黒鉛化MCMBに助材として添加して、負極合剤層を形成することが提案されている（特許文献2）。

10

【0017】

また、コークス等に由来する人造黒鉛粒子（II）では、後者の、芯材上からの合剤層の脱落・剥離といった問題が発生しやすい。

この原因として、コークス等に由来する人造黒鉛粒子（II）は、黒鉛化後に、粉碎・粒度調整を行うのが一般的であることから、嵩密度（ないしはタップ密度）の高い粒子や比表面積の小さい粒子を得ることが、困難であることが挙げられる。これが、高密度圧延に際して、合剤層の剥離・脱落が起こりやすくなる一因と考えられる。すなわち、粒子が嵩高いために、合剤層の高密度圧延に際して、粒子の破碎・崩壊が起こりやすい。また、粒子の比表面積が大きいために、合剤層中に添加した結着剤の大半が粒子表面に吸着してしまい、芯材・粒子間や粒子・粒子間の結着性を保持することが困難となる。このため、高密度の圧延に際して、合剤層の脱落・剥離が起こりやすいものと推察される。

20

【0018】

一方、これらに比較すると、天然黒鉛粒子（I）は、基本的に粒子表層まで黒鉛化が十分に進んでいる。そのため、粒子間の静電反発が強く、滑り性が非常に大きい。従って、合剤密度が 1.6 g/cm^3 を超えるまでの高密度圧延も、比較的容易であり、製造上の問題は発生しにくい。

【0019】

しかし、鱗片状粒子に塊状化（球形化）処理を加えたとしても（特許文献3）、すべての粒子を完全に真球に近い形に形状制御することは非常に困難である。実際は、かなりアスペクト比の大きい紡錘状（扁平状）粒子も、多数混在した状態となっている。従って、形状制御の程度にもよるが、合剤層の密度が 1.6 g/cm^3 を超えるような強い圧延を施した場合には、一部の粒子の変形を伴いながら、紡錘状粒子が芯材の面方向に配向する。この現象は、従来の鱗片状天然黒鉛粒子でよく知られた現象である。

30

【0020】

この現象が起これと、

▲1▼Liイオンを吸蔵・放出する黒鉛粒子のエッジ面が、電解液に露出しにくくなり、Liイオンの拡散性が低下し、高率放電特性が低下する、

▲2▼充放電の際に、黒鉛粒子のc軸方向の膨張・収縮が、合剤層の厚み変化として反映されやすく、電極の膨張・収縮度合いが大きくなる、といった特性上の問題が発生する。

【0021】

このように、天然黒鉛粒子では、高密度圧延に際して、粒子（換言すれば黒鉛結晶）の配向が起こり、電極性能が低下するという問題がある。

40

これを踏まえて、黒鉛化可能な基材（主にコークス等）を、黒鉛化可能なバインダー（タール、ピッチ等）と混合した後に、炭素化し、これを粉碎した後に、黒鉛化することが提案されている（特許文献4、5）。この方法によれば、粒子内で黒鉛組織ないしは黒鉛結晶がランダムな方向に配向した人造黒鉛を作製することができる。

【0022】

また、類似技術として、製鉄プロセスから得られるキッシュ黒鉛（再結晶化黒鉛）を、バインダーを用いて造粒し、これを黒鉛化した材料を、負極に用いる技術がある（特許文献6）。

50

【0023】

これらの人造黒鉛粒子を用いると、先述した高密度圧延に際して、合剤層の脱落・剥離という工程上の問題は出やすいが、粒子が芯材の面方向に配向しても、粒子内にランダムに存在する黒鉛結晶は、そのような配向の影響を受けない。従って、上記▲1▼および▲2▼に記した問題は、比較的容易に回避することができる。

【0024】

また、最近の350Wh/Lを超える高エネルギー密度設計のリチウムイオン二次電池においては、所定容積の電池ケース内に、より多くの負極活物質と正極活物質とを充填する必要がある。そのため、電池内部の残空間（ここでは、電池ケースの内容容積から、正極、負極、セパレータ等の構成部材の体積を差し引いた空間）が少なくなる。そして、電池設計容量に対する電解液量の割合（cc/mAh）が、極端に小さくなる傾向にある。この結果、従来の比較的電解液量が多い設計の電池では見られなかった、以下のような問題が発生する。

【0025】

まず、高密度に圧延した負極合剤層の内部にまで、電解液が十分に浸透もしくは含浸できないため、高率での充放電特性や低温での放電特性が低下する、といった問題が発生しやすい。この改善策としては、圧延後にも適度な粒子円形度（球形度）が維持できる黒鉛材を用いることが効果的である（特許文献7）。この黒鉛材は、特定の平均粒子径（10～35μm）を有し、粒度分布が比較的シャープであり、4μm以下の微粉をあまり含まない。従って、先述の塊状化（球形化）処理を施した天然黒鉛粒子や黒鉛結晶がランダムな方向に配向した人造黒鉛粒子を、最適な粒度に調整して用いることが、高率での充放電特性や低温での放電特性の改善に有効であると考えられる。

【0026】

しかしながら、高エネルギー密度設計のリチウム二次電池には、充放電サイクルの進行に伴う容量劣化が従来の電池よりも大きい、という問題がある。この原因としては、充放電サイクルの進行に伴って、黒鉛活物質粒子の割れや崩壊が発生し、新規に形成された黒鉛エッジ面が電解液に露出することが挙げられる。これに伴って、はじめから絶対量が少ない電解液が、分解消費されて、電池の内部抵抗が増大する。また、電解液の分解生成物が、負極表面に皮膜として堆積し、負極の充放電効率を低下させることも主要因と考えられる。また、近年のリチウム二次電池に用いられている、角型の金属ケースあるいはアルミニウム箔と樹脂膜とのラミネートシートからなるケースは、一般にその強度が弱い。そのため、充放電サイクルの進行に伴って、電解液の分解反応が起こると、発生する分解ガスによって、電池内圧が上昇し、電池が厚み方向に変形する（膨れる）。さらに、このような電池に用いる概四角柱状ないしは楕円柱状に捲回された電極群は、円筒型電池で用いる円柱（スパイラル）状に構成した電極群よりも、負極合剤層の膨張・収縮に伴う変形が発生しやすい。これらの要因が合わさって、サイクル寿命特性が大幅に低下すると考えられる。

【0027】

従って、負極側からの改善策として、

▲1▼電解液の分解消費を抑制するために、充放電サイクルの進行に伴う粒子の割れ・崩壊が進行しにくい（充放電サイクルの過程において電解液との反応性に乏しい）黒鉛粒子を活物質に使用する、

▲2▼充放電に伴う膨張・収縮の程度が少ない黒鉛粒子を使用する、といった対策が容易に考えられる。

【0028】

本発明者等が、種々の黒鉛材に関して鋭意検討を行なった結果、塊状化天然黒鉛粒子（または表面改質、表面被覆等を施した塊状化天然黒鉛）を、負極の主活物質として使用した場合には、充放電サイクルの進行に伴う粒子の割れ・崩壊の程度が、総じて人造黒鉛粒子よりも大きかった。そして、現在知られている各種の負極保護皮膜形成用の添加材を電解液中に添加した場合であっても、満足なサイクル寿命特性を与えるには到らなかった。こ

こで、保護皮膜形成用の添加材は、初期充電時に負極黒鉛粒子上で保護皮膜を形成し、サイクルに伴う電解液の分解反応を抑制するものであり、代表的なものとしてビニレンカーボネート等が挙げられる。

【0029】

一方、先述のような、黒鉛結晶がランダムな方向に配向した人造黒鉛粒子は、充放電サイクルの進行に伴う粒子の割れ・崩壊の程度が小さく、充放電に伴う膨張・収縮の程度も比較的小さく、好適であることが判明した。

【0030】

しかし、一方で、特許文献4、5に開示されている方法で作製された人造黒鉛粒子は、その作製過程において、炭素化・黒鉛化に際して、粒子が強固に融着する。そのため黒鉛化後に強い粉碎を行なう必要がある。その結果、得られる黒鉛粒子の比表面積が大きくなってしまふ。負極黒鉛粒子の比表面積は、負極の初期不可逆容量および熱安定性（充電状態負極の耐熱性等）と相関があることが知られている。粒子の比表面積が大きいと、初期の不可逆容量が大きくなり、熱安定性が低下する傾向にあるため、電池高容量化と安全性の両観点から好ましくない。

【0031】

以上の点から、人造黒鉛粒子の改善策として、黒鉛化可能な基材（コークス）を、黒鉛化可能なバインダー（タール、ピッチ等）と混合した後に、炭素化し、これに軽度の粉碎を行って、粉状で黒鉛化する人造黒鉛の製造法が提案されている（特許文献8）。つまり、ここでは、黒鉛化後には材料の粉碎が行われない。

【0032】

また、特許文献8では、

(1) 炭素化の前にバインダーを酸化させて不融化する、
(2) バインダー中に熱硬化性樹脂を加えることで、炭素化に際しての融着を抑止する、
(3) 基材とバインダーとの混合で得られた混合物を、熱硬化性樹脂で被覆することで、炭素化に際しての融着を抑止する、といった手段で、粒子の比表面積を $1.0 \sim 3.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ にまで低減させている。そして、実施例中には、平均粒子径 (D_{50}) が $25 \sim 30 \mu\text{m}$ で、BET法による比表面積が $1.8 \sim 2.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ の人造黒鉛粒子が作製されている。

【0033】

しかし、特定の出発原料（特許文献8ではコークスとタール、ピッチ）を使用している限りにおいては、粒子の比表面積を小さくするには限界がある。例えば、負極合剤ペーストの沈降性を小さくして、製造工程上のペーストの扱いを容易にし、歩留まり等を上げるために、 D_{50} が $20 \mu\text{m}$ 程度になるように粒度調整をすると、BET比表面積は $3 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えてしまふ。その結果、負極の初期不可逆容量が増大し、負極の熱安定性（耐熱性）が悪化する。また、上記公報中に記載された黒鉛粒子は、嵩密度（ないしはタップ密度）が他の黒鉛粒子に比べると小さい。従って、高密度になるように電極を圧延すると、合剤層の脱落が起こりやすいという欠点を持ち合わせている。

【0034】

【特許文献1】

特開平11-54123号公報

【特許文献2】

特開2001-236950号公報

【特許文献3】

特開平11-263612号公報

【特許文献4】

特開2001-89118号

【特許文献5】

特開2002-50346号公報

【特許文献6】

特開 2001-357849 号公報

【特許文献 7】

特開 2000-90930 号公報

【特許文献 8】

特開平 11-199213 号公報

【0035】

【発明が解決しようとする課題】

以上の課題を鑑み、本発明は、高エネルギー密度のリチウム二次電池の充放電サイクル特性を大幅に改善すると同時に放電レート特性、低温放電特性および安全性（耐熱性）を向上もしくは維持させることを目的とする。

10

【0036】

【課題を解決するための手段】

本発明では、人造黒鉛粒子 A と円形度の大きい球状黒鉛粒子 B との混合物からなる活物質を、銅芯材上に固定させた負極を用いる。

すなわち、本発明は、正極、負極および非水電解液からなるリチウム二次電池であって、前記負極は、銅芯材および前記芯材上に固定された負極合剤層からなり、前記負極合剤層は、人造黒鉛粒子 A と、球状黒鉛粒子 B との混合物からなる活物質を含む。

【0037】

前記人造黒鉛粒子 A は、黒鉛組織（黒鉛結晶）が粒子内でランダムに配向した等方性人造黒鉛粒子であって、（1）粉末 X 線回折法で求められる（002）面の面間隔 d_{002} が 3.362 Å 以下、（2）密度 1.6 g/cm^3 にペレット成形して X 線回折測定を行った場合の回折パターンにおける（002）面に帰属されるピーク強度 I_{002} と（110）面に帰属されるピーク強度 I_{110} との比： I_{002}/I_{110} が 1000 以下、（3）平均粒子円形度が 0.85～0.95、（4）レーザー回折式粒度分布計を用いて測定した体積分率 50% 時の粒子径 D_{50} が $15 \sim 30 \mu\text{m}$ で、体積分率 10% 時の粒子径 D_{10} と体積分率 90% 時の粒子径 D_{90} との比： D_{10}/D_{90} が 0.2～0.5、（5）タップ密度が 1 g/cm^3 以上、（6）BET 法を用いて測定した比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0038】

前記球状黒鉛粒子 B は、（1）平均粒子円形度が 0.88～1、（2）レーザー回折式粒度分布計を用いて測定した体積分率 50% 時の粒子径 D_{50} が $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、（3）粉末 X 線回折法で求められる（002）面の面間隔 d_{002} が 3.357 Å 以下、（4）BET 法を用いて測定した比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

30

【0039】

前記人造黒鉛粒子 A は、バルクメソフェーズピッチを粉砕して作製した基材と、軟化状態にあるピッチおよび／または熱硬化性樹脂とを混練・造粒し、得られた造粒物を $700 \sim 1500^\circ\text{C}$ で炭素化し、さらに $2500 \sim 3000^\circ\text{C}$ で黒鉛化して得られる。

【0040】

前記球状黒鉛粒子 B の前記活物質全体に占める混合比率は、5～45 重量%であることが好ましい。

40

【0041】

前記正極と、前記負極とは、セパレータを介して捲回されて電極群を構成しており、角型の金属ケースあるいはアルミニウム箔と樹脂膜とのラミネートシートからなるケースに封入されていることが好ましい。

【0042】

前記負極合剤層は、さらに、ブタジエン単位を含むゴム状結着剤とセルロース系造粘剤とを含むことが好ましい。

【0043】

前記球状黒鉛粒子 B は、天然黒鉛粒子および／または部分的に表面だけを非晶質化する改質処理がなされた天然黒鉛粒子であることが好ましい。

50

【0044】

前記ゴム状結着剤の添加量は、前記活物質100重量部に対して3重量部以下であり、前記負極合剤層の密度は、 $1.6 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ であり、前記負極合剤層の厚みは、 $40 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0045】

以上のように、本発明においては、負極の主黒鉛活物質として用いる人造黒鉛粒子Aに関して、メソフェーズ小球体の重合成長で形成した溶融性の少ないバルクメソフェーズピッチの粉碎粒を基材（黒鉛化可能な基材）として用いる。この点において、本発明は、先述の特許文献4、特許文献5および特許文献8で示されている人造黒鉛粒子とは、大きく異なる。

10

【0046】

なお、例えば特開2001-23635号公報に記載されているように、揮発分が低くなるように形成させたバルクメソフェーズピッチの粉碎粒を炭素化・黒鉛化すれば、炭素化に際して粒子の融着が起こらない。そのため、途中の粉碎工程を省くことができ、比表面積の小さい負極用黒鉛粒子を高収率で作製することができる。

【0047】

本発明のリチウム二次電池で用いる負極の人造黒鉛粒子Aは、基材として、このような溶融性の少ないバルクメソフェーズピッチの粉碎粒を用いる点に加え、混練・造粒のためのバインダーとしても、やはり後工程での溶融性が少ないピッチおよび／または熱硬化性樹脂を出発原料として用いる。この場合にも、炭化・黒鉛化に際して、粒子の強固な融着が

20

【0048】

従って、こうして得られる人造黒鉛粒子Aは、先述したような高エネルギー密度設計のリチウム二次電池のサイクル寿命特性の改善、ならびに安全性（負極耐熱性）の向上という観点から、最も好適と考えられる。すなわち、人造黒鉛粒子Aの粒子内では、黒鉛結晶がランダムな方向に配向しており、その粒子は、比表面積が小さく、充放電サイクルの進行に伴う粒子の割れ・崩壊の程度が少ない。また、基材のバルクメソフェーズピッチが、易黒鉛化性であり、コークスに比べると、黒鉛化を施した際の黒鉛層状構造の発達が進みやすい。このことは、特に黒鉛化が進みやすいとされている針状コークスとの比較においても同様である。従って、人造黒鉛粒子Aは、より高容量を実現し得る黒鉛活物質として用

30

【0049】

このような人造黒鉛粒子Aは、嵩密度（ないしはタップ密度）が、先述のコークスを基材として作製した黒鉛粒子よりも、大きくなる傾向がある。そして、人造黒鉛粒子Aは、特に造粒によって、比較的大粒子化している。そこで、このような黒鉛粒子Aの空隙が埋まるように、適量の円形度の大きい球状黒鉛粒子Bを添加して、負極活物質を作製する。そして、これを含むペーストを、銅芯材上に塗布する。このようにすれば、粒子の最密充填が可能であり、黒鉛粒子Bによって粒子間の滑り性も向上する。従って、 1.6 g/cm^3 を超えるまでの高密度に圧延しても、合剤層の脱落等が殆ど生じることがない。また、電解液の浸透（含浸）性という点においても、極めて良好な高密度負極を得ることができ

40

【0050】

また、本発明で用いる人造黒鉛粒子Aは、コークスを基材として作製した黒鉛粒子や他の一般的なメソフェーズ炭素由来の特殊人造黒鉛粒子よりも、高率充電や低温充電時の Li^+ イオンの受け入れ性能が高い傾向にある。そのため、本発明のリチウム二次電池には、例えば低温での高率充放電サイクル特性にも優れるといった、副次的な改善効果も期待することができる。

【0051】

次に、特に高密度に圧延可能な負極合剤を与える人造黒鉛粒子Aについて説明する。このような人造黒鉛粒子Aは、微小圧縮試験機により求められる所定の物性を満たす。その物

50

性は以下の要領で求めることができる。

【0052】

まず、人造黒鉛粒子Aと、PVDFと、NMPとを、混合し、スラリーを調製する。スラリーにおける人造黒鉛粒子Aの含有率は40～60重量%、PVDFの含有率は2～12重量%、NMPの含有率は38～58重量%とすることが好ましい。次に、スラリーを所定の間隙を有するドクターブレードで基材上に塗工し、得られた合剤の塗膜に対して、微小圧縮試験機で圧縮する。その際の塗膜厚さの変位量が大きい場合ほど、黒鉛の圧延が容易であると言える。

【0053】

変位量の測定方法の一例をさらに詳述する。

10

まず、45重量部の人造黒鉛粒子Aと、5重量部のPVDFと、50重量部のNMPとを、混合し、スラリーを調製する。次に、ガラス板上に広げた電解銅箔（厚さ10 μ m）の上に、このスラリーを、間隙135 μ mのドクターブレードで塗工する。そして、塗膜を80℃の乾燥機内で乾燥させる。乾燥後の塗膜の厚さは、例えば約100 μ mとなる。続いて、微小圧縮試験機に直径500 μ mの圧子を取り付け、乾燥後の塗膜に200gfの荷重を加えて、塗膜厚さの変位量（圧縮量）を測定する。このような方法で測定される塗膜厚さの変位量が25 μ m以上となる人造黒鉛粒子Aは、特に高密度に圧延可能な負極合剤を与える。

なお、微小圧縮試験機としては、島津製作所（株）製のMCTM-500などを用いることができる。

20

【0054】

【発明の実施の形態】

本発明は、人造黒鉛粒子Aと、円形度の大きい球状黒鉛粒子Bとの混合物からなる活物質を銅芯材上に固定させた負極を用いたリチウム二次電池に関する。前記人造黒鉛粒子Aは、バルクメソフェーズピッチを粉砕して作製した基材と軟化状態にあるピッチおよび／または熱硬化性樹脂とを混練・造粒し、得られた造粒物を700～1500℃で炭素化し、さらに2500～3000℃で黒鉛化した粒子である。

【0055】

人造黒鉛粒子Aの製造法において、バルクメソフェーズピッチを粉砕して作製した基材の平均粒子径は、7～20 μ mであることが好ましい。ピッチおよび／または熱硬化性樹脂の量は、基材100重量部あたり、8～25重量部であることが好ましい。

30

【0056】

本発明によると、負極の主活物質である人造黒鉛粒子Aの黒鉛構造が十分に発達していること、黒鉛結晶がランダムな方向に配向していること、BET比表面積が小さく、充放電サイクルの進行に伴う粒子の割れ・崩壊の程度が少ないこと等に由来して、350Wh/Lを大きく超える高エネルギー密度のリチウム二次電池の設計が可能となる。同時に、充放電サイクルの進行に伴う負極上での電解液分解等に起因する電池容量の劣化が非常に少なく、安全性（耐熱性能等）も高いレベルに確保されたりリチウム二次電池を提供することが可能になる。

【0057】

40

本発明のリチウム二次電池の好ましい形態としては、負極と、正極とを、セパレータを介して概四角柱状ないしは楕円柱状に捲回してなる電極群を、角型の金属ケースあるいはアルミニウム箔と樹脂膜とのラミネートシートからなるケースに封入し、非水電解液を注入した形態が挙げられる。このような形態のリチウム二次電池においても、人造黒鉛粒子Aの特徴に由来して、高エネルギー密度であるとともに充放電サイクルの進行に伴う電池容量の劣化が抑制される。また、このような形態の電池において特有の現象である、電解液分解で発生するガスによって電池ケースが厚み方向に変形する現象や、負極合剤層の膨張・収縮に伴う極板群の変形（群挫屈）についても、高いレベルで抑制することが可能である。同時に、電池としての安全性（耐熱性能等）も高い水準に確保することができる。

【0058】

50

本発明のリチウム二次電池においては、負極合剤の結着剤として、ブタジエン単位を含むゴム状結着剤を用いることが好ましい。また、負極合剤の練合時にセルロース系造粘剤を用いることが好ましい。すなわち、人造黒鉛粒子Aと円形度の大きい球状黒鉛粒子Bとの混合物からなる活物質を、ゴム状結着剤およびセルロース系造粘剤の作用により銅芯材上に固定させた負極を用いることが好ましい。

【0059】

前記セルロース系造粘剤には、セルロースまたは各種セルロース誘導体からなる高分子を用いることができる。なかでも少量で高い粘弾性を与えることができることから、カルボキシメチルセルロース (CMC) が好ましい。また、ブタジエン単位を含むゴム状結着剤には、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (SBR) 等を用いることが好ましい。

10

【0060】

一般に、リチウム二次電池の負極の作製方法には、2通りの方法がある。1つは、黒鉛活物質粒子に、結着剤としてSBR等と造粘剤としてCMC等と適量の水とを加えた水系ペーストを、芯材に塗工する方法である。もう一つは、黒鉛活物質粒子に、結着剤・造粘剤としてポリフッ化ビニリデン (PVDF) 等と分散媒として適量のN-メチル-2-ピロリドン (NMP) 等とを加えた有機系ペーストを、芯材に塗工する方法である。

【0061】

前者の水系ペーストは、練合や塗工に際して、レオロジーの安定性が比較的乏しいものである。しかしながら、得られた負極を用いてリチウム二次電池を作製した場合、黒鉛活物質粒子上での電解液の還元分解反応が抑制されることが、多くの検討から明らかとなってきた。例えば、初期の負極の不可逆容量の低減に対して、水系ペーストを用いることが非常に効果的である。また、充電状態にある電池を高温下で保存した場合の負極上での電解液の還元分解 (ガス発生) の抑制や、電池の充放電サイクルに伴うガス発生反応の抑制に対しても、水系ペーストを用いることが非常に効果的である。特開2001-076731号公報等にも、関連する記述が散見される。従って、生産性よりも電池特性を重視する場合、負極作製に水系ペーストを用いることが好ましい。

20

【0062】

次に、本発明で用いる人造黒鉛粒子Aと球状黒鉛粒子Bの物性について説明する。

まず、バルクメソフェーズピッチを粉砕して作製した基材と、軟化状態にあるピッチおよび/または熱硬化性樹脂とを、混練・造粒し、得られた造粒物を700~1500℃で炭素化し、さらに2500~3000℃で黒鉛化して得た人造黒鉛粒子Aについて説明する。

30

【0063】

人造黒鉛粒子Aは、黒鉛組織が粒子内でランダムに配向した、等方性人造黒鉛粒子である。そして、その物性は、

- (1) 粉末X線回折法で求められる(002)面の面間隔 d_{002} が3.362Å以下、
- (2) 密度 1.6 g/cm^3 にペレット成形してX線回折測定を行った場合の回折パターンにおける(002)面に帰属されるピーク強度 I_{002} と(110)面に帰属されるピーク強度 I_{110} との比： I_{002}/I_{110} が1000以下、
- (3) 平均粒子円形度が0.85~0.95、
- (4) レーザー回折式粒度分布計を用いて測定した体積分率50%時の粒子径 D_{50} が15~30 μm で、体積分率10%時の粒子径 D_{10} と体積分率90%時の粒子径 D_{90} との比： D_{10}/D_{90} が0.2~0.5、
- (5) タップ密度が 1 g/cm^3 以上、
- (6) BET法を用いて測定した比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、である。

40

【0064】

ここで、体積分率x%時の粒子径 D_x は、横軸aが粒子径を、縦軸bが粒子数を示すa-b座標系に表した体積基準の粒度分布から求められる。前記粒度分布において、a値の小さな粒子から体積を積算していく場合、累積体積が全体のx%となるときのa値が、粒子径 D_x となる。

50

【0065】

造粒物に対して、(002)面の面間隔 d_{002} が 3.362 \AA 以下に達するまでの十分な黒鉛化を行なうことで、可逆容量が 340 mAh/g を超える高容量の黒鉛粒子にすることができる。

【0066】

また、基材の粒度、バインダー（ピッチおよび／または熱硬化性樹脂）の配合比率、混練・造粒条件等を調整して、黒鉛粒子Aの平均粒子円形度、粒子径 D_{50} および比 D_{10}/D_{90} を上記範囲に調整すれば、練合や塗工のハンドリング性に優れると共に、高密度電極にした際の電解液の浸透性（含浸性）に優れた負極合剤を与えることが可能となる。

【0067】

なお、粒子円形度は、粒子像を平面上に投影した場合において、粒子投影像と同一の面積を有する相当円の周囲長 l と、粒子投影像の周囲長 L との比 l/L で与えられる。

【0068】

銅芯材上に、高密度に合剤塗膜を形成し、これに弱いプレス圧で圧延を施して、粒子にダメージを与えることなく高密度の負極を作製するという観点から、人造黒鉛粒子Aのタップ密度は、大きいことが好ましい。具体的には、タップ密度が 1 g/cm^3 以上であるものを用いる。

【0069】

ここで、タップ密度は、900回のタッピングを行った場合に得られる値である。タップ密度は、タッピングの回数等、測定条件によって変化する。例えば、100回程度のタッピングでは不十分であるが、300～500回のタッピングを行えば、ほぼ一定の値に到達する。従って、900回のタッピングを行えば、タップ密度が一定の値に到達するのに十分である。

【0070】

さらに、負極黒鉛粒子の比表面積と、初期の不可逆容量と、負極の熱安定性（充電状態負極の耐熱性等）との相関に照らして、本発明においては、BET法を用いて測定される人造黒鉛粒子Aの比表面積が、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の非常に低いレベルに制御されている。

【0071】

ここで、黒鉛構造が十分に発達しているとともに黒鉛結晶がランダムな方向に配向しており、上記範囲の平均粒子径および粒度を有し、かつBET比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下にまで抑制された人造黒鉛粒子は、現状、上記製造法で得られるものしかないと考えられる。すなわち、本発明者等が検討した限りにおいては、バルクメソフェーズピッチを粉碎して作製した基材と、軟化状態にあるピッチおよび／または熱硬化性樹脂とを、混練・造粒し、得られた造粒物を $700\sim1500^\circ\text{C}$ で炭素化し、さらに $2500\sim3000^\circ\text{C}$ で黒鉛化して得た粒子だけが、上記物性を全て満たすという点は、特筆すべき点である。

【0072】

このような黒鉛粒子を主活物質に用いると、可逆容量が大きく、初期の不可逆容量が少なく、充放電レート特性に優れ、充放電に伴う膨張・収縮が少なく、サイクル寿命特性に優れ、かつ高い安全性も兼ね備えた、ほぼ理想的な負極とすることができる。

【0073】

次に、球状黒鉛粒子Bの物性は、

- (1) 平均粒子円形度が $0.88\sim1$ 、
- (2) レーザー回折式粒度分布計を用いて測定した体積分率50%時の粒子径 D_{50} が $5\sim15\text{ }\mu\text{m}$ 、
- (3) 粉末X線回折法で求められる(002)面の面間隔 d_{002} が 3.357 \AA 以下、
- (4) BET法を用いて測定した比表面積が $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、である。

【0074】

このような黒鉛粒子は、例えば、ある種の塊状天然黒鉛粒子ないしは人造黒鉛粒子の分級・粗粉除去等によって作製することが可能である。球状黒鉛粒子Bとして、(002)面の面間隔 d_{002} が 3.357 \AA 以下である黒鉛化構造が非常に発達したものを選定す

10

20

30

40

50

れば、黒鉛の大きな可逆容量を期待することができる。同時に黒鉛に特有の、粒子間の静電反発 (π 電子の相互作用) も引き出せるため、球状黒鉛粒子Bを人造黒鉛粒子Aと組み合わせて負極活物質とすれば、負極合剤の高密度への圧延成形を容易にすることができる。

【0075】

本発明では、球状黒鉛粒子Bとして、鱗片状粒子ではなく、平均粒子円形度が0.88~1と非常に高く、粒子径 D_p が5~15 μm の範囲にあるものを用いる点を大きな特徴とする。このような円形度の高い粒子を用いれば、高密度への圧延に際して、合剤の表面近傍で球状黒鉛粒子Bが配向することが抑制され、合剤内部にまで電解液が十分に浸透 (含浸) しやすくなる。

10

【0076】

また、上記物性の球状黒鉛粒子Bは、活物質全体に対する混合比率で5~45重量%の範囲となるように、人造黒鉛粒子Aと混合することが好ましい。このような範囲であれば、合剤層の形成 (銅芯材上への合剤の塗工) に際して、主材である黒鉛粒子Aの粒子間の空隙を球状黒鉛粒子Bで埋めることが可能となる。そのため、球状黒鉛粒子Bを密に充填することが可能となり、特に高密度に圧延成形された合剤層を得ることが可能となる。

【0077】

球状黒鉛粒子BのBET比表面積は、低いほど好ましい。平均粒子径を上記範囲にまで微粒化する場合、BET比表面積は、ある程度大きな値となってしまうが、本発明の効果をj得るためには、球状黒鉛粒子BのBET比表面積の上限を8 m^2/g とすることが必要である。

20

【0078】

球状黒鉛粒子Bは、天然黒鉛粒子および/または表面改質がなされた天然黒鉛粒子であることが好ましい。球状黒鉛粒子Bとして、特に天然黒鉛に由来するものを用いれば、黒鉛粒子Bから最も大きな可逆容量を得ることが期待できる。また、原産地や不純物グレードの程度にもよるが、一般に、天然黒鉛は、黒鉛化工程が必要となる人造黒鉛に比べて安価である。そのため、球状黒鉛粒子Bとして、天然黒鉛由来のものを用いると、コスト的に有利である。

【0079】

黒鉛負極の安全性 (耐熱性) という観点から、先述のように、球状黒鉛粒子BのBET比表面積は、できるだけ低いことが好ましい。従って、粒子表面を平滑化する改質処理 (被覆処理等) が施された天然黒鉛粒子を用いることが最も好適である。粒子表面を平滑化する方法としては、タール、ピッチ等の有機物で粒子表面を被覆し、これを炭素化ないしは黒鉛化する方法が挙げられる。また、強い機械的衝撃・せん断力等を黒鉛粒子に加えて、メカノケミカル反応によって表面を非晶質化することにより、平滑化する方法も挙げられる。

30

【0080】

負極合剤 (または水系ペースト) 中において、ブタジエン単位を含むゴム状結着剤の最適な添加量は、活物質重量に対して3重量%以下である。ブタジエン単位を含むゴム状結着剤は、ゴム微粒子の水性ディスパーションとしてペースト中に添加するケースが多い。結着剤の添加量は、通常、合剤層と銅芯材との結着強度等を考慮して決定される。しかし、ゴム微粒子は基本的に絶縁体であるため、過剰に添加すると、黒鉛活物質粒子の表層が絶縁体粒子で覆われることとなり、負極の充放電特性が損なわれる。使用する黒鉛活物質粒子の平均粒子径、粒度およびBET比表面積を考慮すると、本発明においては、ゴム状結着剤の添加量を3重量%以下に抑えることが望まれる。

40

【0081】

銅芯材上に形成させた負極合剤層の最適な様態は、負極合剤層の密度が1.6~1.8 g/cm^3 であり、負極合剤層の厚みは40~100 μm である。負極合剤層の密度を1.6~1.8 g/cm^3 と高く設定することで、350 Wh/L を大きく超える高エネルギー密度のリチウム二次電池の設計が可能となる。ここで、負極合剤層の厚みを40~10

50

0 μm とするのは、合剤層厚みが100 μm を超えると、合剤内層の活物質粒子へのLiイオンの拡散が困難となって、充放電レート特性が低下するからである。逆に、合剤層厚みを40 μm 未満にしようとする、黒鉛活物質粒子Aの D_{50} 値を、30 μm 以下程度まで微粒子化する必要がある。本発明で主活物質として使用する、造粒プロセスを経て作製される人造黒鉛粒子Aでは、実質上、ここまでの粒度調整を行なうことは困難である。

【0082】

【実施例】

まず、本実施例中で用いる黒鉛活物質粒子（粉末）の物性測定法について説明する。

（1）（002）面の面間隔 d_{002} の測定

理学電機（株）製の粉末X線回折装置「RINT2000/PC」を用いた。高純度シリコンを内部標準として加えた炭素粉末に対して、単色のX線を照射して、黒鉛の（002）面に対応するピークを測定した。そして、そのピーク位置を内部標準のシリコンのピークに基づいて補正することにより、黒鉛層間隔に相当する d_{002} を算出した。具体的な評価法は、日本学術振興会第117委員会にて規定されているものに準拠した。

【0083】

（2）ピーク強度比 I_{002}/I_{110} の測定

黒鉛粉末を特定のホルダに入れ、平圧プレスを用いて、密度1.6 g/cm^3 のペレットに成形した。上記（1）と同じX線回折装置を用いて、ペレットにX線を照射して、回折パターンを測定した。そして、（002）面に対応するピーク強度と（110）面に対応するピーク強度との比： I_{002}/I_{110} を算出した。ここでは、ピーク強度としてピークの高さを用いた。

【0084】

（3）粒子円形度の測定

（株）日立製作所製の走査式電子顕微鏡「S-2500」を用いて、黒鉛粒子（粉末）の倍率1000倍の像を得た。そして、観察された粒子の投影像と同一面積を有する相当円の周囲長 l を求めた。周囲長 l と粒子投影像の周囲長 L との比： l/L を50個の粒子に対して求め、その平均値を平均粒子円形度とした。なお、このような測定は、フロー式粒子像分析装置を用いて実施することもできる。例えば、ホソカワミクロン（株）販売の粉体測定装置（FPIA-1000）等を用いて粒子円形度を測定しても、ほぼ同じ値が得られることを実験的に確認した。

【0085】

（4）体積分率50%時の粒子径（ D_{50} ）、体積分率10%時の粒子径（ D_{10} ）および体積分率90%時の粒子径（ D_{90} ）の測定

界面活性剤として、ポリオキシエチレンソルビタンモノウレートの2体積%水溶液を約1cc準備した。この界面活性剤を予め黒鉛粒子（粉末）に混合した。その後、イオン交換水を分散媒として用い、（株）堀場製作所製レーザー回折式粒度分布計「LA-700」を用いて、体積分率50%時の粒子径（すなわち平均粒子径） D_{50} （メジアン）、体積分率10%時の粒子径 D_{10} 、および体積分率90%時の粒子径 D_{90} を得た。

【0086】

（5）タップ密度の測定

黒鉛粉末のタップ密度は、基本的にはJIS-K5101に準じて、以下の手順で測定した。

ホソカワミクロン（株）製「パウダテストPT-R」を用い、サンプルが通過する篩には目開き200 μm の篩を使用した。20ccのタッピングセルに黒鉛粉末を落下させ、セルが満杯に充填された後、1回/秒でストローク長18mmのタッピングを900回行なった。そして、その時のタップ密度を測定した。

【0087】

（6）BET比表面積の測定

大倉理研（株）製「AMS-8000」を用いた。予備乾燥として350℃に黒鉛粉末を加熱し、15分間窒素ガス流に曝した。その後、窒素ガス吸着による相対圧0.3におけ

るBET1点法によって比表面積を測定した。

【0088】

(負極黒鉛粒子の作製)

本実施例中では、以下の手順によって得られた負極黒鉛粒子に関して検討を行なった。

1. 人造黒鉛粒子A1

減圧蒸留装置内にコールタールを入れ、減圧し、硝酸の存在下で350℃で加熱攪拌して、タールの高分子量化を促した。その後、これを500℃で加熱してメソフェーズ化し、揮発分の少ないバルクメソフェーズピッチを得た。

このバルクメソフェーズピッチを冷却後に装置内から取りだし、回転衝撃型粉碎機（ファインミル）で平均粒子径が13 μ mになるように粉碎して基材を得た。

10

【0089】

次に、85重量部の基材に、バインダーとしてコールタールピッチ（軟化点80℃）を15重量部混合し、200℃で120分間、Z型のニーダー内で混練した。このプロセスにおいて、混合物は、次第に粘度を増し、粒子状となった。

【0090】

得られた造粒物を冷却後にニーダー内から取り出して、解砕し、続いて黒鉛製の坩堝に入れて、リードハンマータイプの連続焼成炉中で、800℃の窒素雰囲気下で炭素化（焼成）を行なった。

【0091】

さらに、炭素化された粒子を黒鉛製の坩堝に入れて、アチソンタイプの黒鉛化炉中で、2950℃の窒素雰囲気下で黒鉛化した。その後、解砕と分級を行なって、体積分率50%時の粒子径D₅₀が23 μ mの人造黒鉛粒子A1を得た。

20

【0092】

2. 人造黒鉛粒子A2

バインダーとしてコールタールピッチの代わりにフェノール樹脂を用いたこと以外、すべて人造黒鉛粒子A1の場合と同じプロセスおよび条件で、体積分率50%時の粒子径D₅₀が23 μ mの人造黒鉛粒子A2を得た。

【0093】

3. 球状黒鉛粒子B1

中国産の鱗片状天然黒鉛を、カウンター式ジェットミルによって粉碎して、平均粒子径D₅₀が20 μ mの鱗片状天然黒鉛とした。これを別のカウンター式のジェットミル内に導入して、操作条件を調整し、高速気流中で粒子同士を衝突させることによって、黒鉛粒子の形状制御（球形化）を行なった。そして、不純物（灰分）を除去するために、フッ酸水溶液による洗浄を施した後、黒鉛粒子を乾燥させ、さらに強度の空気分級を行なって、粗粉を除去し、D₅₀が約10 μ mの球状黒鉛粒子B1を得た。

30

【0094】

4. 球状黒鉛粒子B2

平均粒子径を20 μ mに調整した針状コークス（異方性コークス）粉末を、黒鉛製の坩堝に入れて、アチソンタイプの黒鉛化炉中で、2950℃で黒鉛化した。その後、黒鉛化された粒子を、球状黒鉛粒子B1の場合と同様のカウンター式のジェットミル内に導入して、操作条件を調整し、高速気流中で粒子同士を衝突させることによって、黒鉛粒子の形状制御（球形化）を行なった。そして、これに強度の空気分級を行なって粗粉を除去し、D₅₀が約10 μ mの球状黒鉛粒子B2を得た。

40

【0095】

5. 比較人造黒鉛粒子C1（結晶がランダムに配向した人造黒鉛）

平均粒子径を8 μ mに調整した針状コークス（異方性コークス）粉末の基材50重量部に、バインダーとしてタールピッチを20重量部、コールタールを15重量部混合して、ミキサー内で加熱混練して、造粒した。

【0096】

得られた造粒物を冷却後にミキサー内から取り出して、解砕した後、等方圧成形法によ

50

て、ブロック状にし、800℃の温度で炭素化（焼成）を行なった。さらに、これを黒鉛化炉中で、2950℃で黒鉛化した後、ミルで粉碎し、分級を行なうことで、体積分率50%時の粒子径 D_{50} が21 μm の比較人造黒鉛粒子C1を得た。

【0097】

6. 比較人造黒鉛粒子C2（結晶がランダムに配向した人造黒鉛の黒鉛化度を高めたもの）

平均粒子径を8 μm に調整した針状コークス（異方性コークス）粉末の基材50重量部に、バインダーとしてタールピッチを20重量部、コールタールを15重量部、黒鉛化を促進させる触媒として炭化硼素（B₄C）を5重量部混合して、ミキサー内で加熱混練して、造粒した。

10

【0098】

得られた造粒物を冷却後にミキサー内から取り出して、解砕した後、等方圧成形法によって、ブロック状にし、800℃の温度で炭素化（焼成）を行なった。さらに、これをアルゴン雰囲気の中、2800℃で黒鉛化した後、ピンミルで粉碎し、分級を行なうことで、体積分率50%時の粒子径 D_{50} が21 μm の人造黒鉛粒子C2を得た。

【0099】

7. 比較人造黒鉛粒子D（黒鉛化ミルドMCF）

360℃雰囲気下で熔融状態にあるバルクメソフェーズピッチ（石油ピッチ由来）を、メルトブロー法によって紡糸し、表面酸化による不融化を行った。次いで、800℃で炭素化（焼成）を行なって、マット状の炭化物を得た。これを、高速回転ミルで裁断・粉碎し、振動篩によって粗粉を除去して、平均粒子径18 μm の炭素繊維ミルド（ミルドMCF：MCFは、メソカーボンピッチベースドファイバーの略）を得た。そして、この炭素繊維ミルドに、黒鉛化を促進させる触媒として炭化硼素（B₄C）5重量部を加えて、アルゴン雰囲気の中、2800℃で黒鉛化して、比較人造黒鉛粒子Dを得た。

20

【0100】

8. 比較人造黒鉛粒子E（黒鉛化MCMB）

コールタールを350℃で加熱してメソフェーズ小球体を生成させた。これに溶剤を添加した後、フィルタープレスを用いて小球体を分離抽出した。次いで、小球体を800℃で炭素化（焼成）した後、振動篩による分級を行なって、平均粒子径が26 μm のメソカーボンマイクロビーズ（MCMB）を得た。そして、アチソンタイプの黒鉛化炉中で、2950℃でMCMBを黒鉛化した後、解砕と分級を行なって、比較人造黒鉛粒子Eを得た。

30

【0101】

9. 比較人造黒鉛粒子F（黒鉛化バルクメソフェーズ）

人造黒鉛粒子A1の場合の前半に記したのと類似のプロセスで、バルクメソフェーズピッチを作製し、これをミルで粉碎し、体積分率50%時の粒子径 D_{50} が20 μm となるように調整した。その後、800℃で粒子の炭素化（焼成）を行なった。これを、黒鉛製の坩堝に入れて、アチソンタイプの黒鉛化炉中で、2950℃で黒鉛化した後、解砕と分級を行って、比較人造黒鉛粒子Fを得た。

【0102】

10. 塊状化天然黒鉛粒子G

スリランカ産の鱗片状天然黒鉛を圧密成形した後、ミルによって粉碎して、体積分率50%時の粒子径 D_{50} が21 μm の鱗片状天然黒鉛とした。この鱗片状天然黒鉛に不純物（灰分）を除去するためのフッ酸洗浄を施した後、これを乾燥させた。次いで、ハイブリダイゼーションシステムによって鱗片状天然黒鉛粒子の球形化と空気分級を行ない、塊状化天然黒鉛Gを得た。ここで、ハイブリダイゼーションシステムとは、チャンバー内に粒子を入れて、高速回転によって衝撃・せん断力を与えて形状を調整する手法をいう。

40

【0103】

11. 表面被覆天然黒鉛粒子H

100重量部の塊状化天然黒鉛Gに、石油系ピッチを5重量部混合し、加熱したミキサー内で混練して、黒鉛Gの表面にピッチを付着させた。これを1300℃の焼成炉内で熱処

50

理（アニール）して、黒鉛Gの表面に付着させたピッチを炭素化した。続いて解砕と分級を行って、表面被覆天然黒鉛Hを得た。

これら11種類の黒鉛粒子に関して測定した粉末物性データを、整理して表1に示す。

【0104】

【表1】

製法等	黒鉛粒子の種類	d ₀₀₂ [Å]	I ₀₀₂ /I ₁₁₀	円形度	D ₅₀ [μm]	D ₁₀ /D ₉₀	タップ密度 [g/cm ³]	BET比表面積[m ² /g]
1	人造黒鉛粒子A1	3.360	390	0.88	23.3	0.33	1.06	0.4
2	人造黒鉛粒子A2	3.360	410	0.89	23.1	0.32	1.08	0.5
3	球状黒鉛粒子B1	3.354	1530	0.89	10.2	0.29	0.79	7.2
4	球状黒鉛粒子B2	3.356	1760	0.88	10.6	0.33	0.82	6.9
5	比較人造黒鉛粒子C1	3.363	610	0.86	21.3	0.17	0.83	3.8
6	比較人造黒鉛粒子C2	3.362	580	0.87	20.9	0.16	0.84	3.5
7	比較人造黒鉛粒子D (黒鉛化ミルトMCF)	3.357	980	0.65	18.5	0.23	1.09	1.3
8	比較人造黒鉛粒子E (黒鉛化MCMB)	3.359	540	0.96	27.2	0.41	1.40	0.7
9	比較人造黒鉛粒子F (黒鉛化ハルクラフエ-ス)	3.363	720	0.86	16.5	0.24	1.39	0.6
10	塊状天然黒鉛粒子G(比較)	3.354	1480	0.91	17.9	0.33	0.97	6.3
11	表面被覆天然黒鉛粒子H(比較)	3.360	1350	0.92	19.5	0.43	1.08	2.6

ここに示した黒鉛粒子を用いてリチウム二次電池の負極作製を行う場合、いずれか1種を単独で負極活物質に用いることもできるし、2種以上を所定の比率で混合して負極活物質に用いることもできる。

【0106】

本発明者等は、これまでに種々の黒鉛粒子に関して検討してきた。その経験則によれば、銅芯材上に塗布した黒鉛合剤層をロールプレス等で圧延して、合剤密度が 1.6 g/cm^3 を超える高密度な負極を作製する場合、D、EおよびFのメソフェーズ炭素に由来する特殊人造黒鉛粒子を単独で活物質として用いた場合には、所定の密度にまで高密度化が出来ない場合が多い。これは、これらの材料はいずれも、製造工程の炭素化・黒鉛化工程の前段階で、実質上、メソフェーズ粒子表層が不融化（緩い酸化処理）を受けているためと10
考えられる。すなわち、粒子表層は、黒鉛化のあまり進行していない非晶質に近い状態となっている。層状構造を持たない非晶質炭素は、黒鉛層状構造に特有の粒子間の静電反発（ π 電子の相互作用）が少ないため、滑り性に乏しくなる。

【0107】

また、本発明で用いる黒鉛粒子A1およびA2の予備検討において、簡易的に銅芯材上に作製した塗膜に対して、圧縮試験を実施した。その結果、D、EおよびFほどではないが、比較的高密度化が困難であるというデータが得られた。従って、黒鉛粒子A1、A2、D、EおよびFを活物質として用いる場合には、これらに円形度の大きい球状黒鉛粒子B1ないしはB2を添加することが必須と考えられた。そこで、表2に示すような配合比率（重量比）の負極活物質a～v（合計22種）に関して、検討を実施した。20

【0108】

なお、黒鉛粒子A1またはA2のみを単独で用いた場合、仮に高密度な負極を作製できたとしても、充放電サイクルの繰り返しに伴う粒子の極板からの脱落が比較的起こりやすく、サイクル特性が劣化し易いと考えられる。なぜなら、粒子が比較的硬いため、充放電に伴う負極合剤層の膨張・収縮の際に、応力を分散させることができない、と予想されるからである。

一方、球状黒鉛粒子B1またはB2を単独で用いた場合には、充放電サイクルの繰り返しに伴う容量劣化や、表面積が大きいことに起因する安全性の問題が生じるものと考えられる。

【0109】

【表2】

活物質番号	黒鉛粒子の配合比率等
負極活物質a	人造黒鉛粒子A1:球状黒鉛粒子B1=75:25
負極活物質b	人造黒鉛粒子A1:球状黒鉛粒子B2=75:25
負極活物質c	人造黒鉛粒子A2:球状黒鉛粒子B1=75:25
負極活物質d	人造黒鉛粒子A2:球状黒鉛粒子B2=75:25
負極活物質e	比較人造黒鉛粒子C1=100
負極活物質f	比較人造黒鉛粒子C1:球状黒鉛粒子B1=75:25
負極活物質g	比較人造黒鉛粒子C1:球状黒鉛粒子B2=75:25
負極活物質h	比較人造黒鉛粒子C2=100
負極活物質i	比較人造黒鉛粒子C2:球状黒鉛粒子B1=75:25
負極活物質j	比較人造黒鉛粒子C2:球状黒鉛粒子B2=75:25
負極活物質k	比較人造黒鉛粒子D:球状黒鉛粒子B1=75:25
負極活物質l	比較人造黒鉛粒子D:球状黒鉛粒子B2=75:25
負極活物質m	比較人造黒鉛粒子E:球状黒鉛粒子B1=75:25
負極活物質n	比較人造黒鉛粒子E:球状黒鉛粒子B2=75:25
負極活物質o	比較人造黒鉛粒子F:球状黒鉛粒子B1=75:25
負極活物質p	比較人造黒鉛粒子F:球状黒鉛粒子B2=75:25
負極活物質q	塊状化天然黒鉛粒子G=100
負極活物質r	塊状化天然黒鉛粒子G:球状黒鉛粒子B1=75:25
負極活物質s	塊状化天然黒鉛粒子G:球状黒鉛粒子B2=75:25
負極活物質t	表面被覆天然黒鉛粒子H=100
負極活物質u	表面被覆天然黒鉛粒子H:球状黒鉛粒子B1=75:25
負極活物質v	表面被覆天然黒鉛粒子H:球状黒鉛粒子B2=75:25

10

20

【0110】

(負極の作製)

100重量部の負極活物質aに、カルボキシメチルセルロース(CMC)の1重量%水溶液を100重量部および結着剤であるスチレンブタジエンゴム(SBR)の水性ディスペーションを加え、十分に混練して、合剤スラリーを作製した。ここで、SBRの添加量に関しては、負極活物質aの100重量部に対する固形分(ゴム成分)の比率が2重量部となるように、その添加量を調整した。

【0111】

30

こうして作製したスラリーを、銅箔(厚み10 μ m)の両面に塗工機を用いて一定厚みに塗布し、100℃の熱風で乾燥させ、その後、ロールプレスを用いて圧延した。ここでは、合剤層の密度(CMC、SBRの重量も含めた値)が1.7g/cm³で、その厚みが70 μ m(電極の厚みは約150 μ m)となるように調整した。そして、これを所定の大きさに裁断加工して、集電のためのニッケル製リードを取りつけて、負極aとした。また、負極活物質b~vに関しても、すべて上記と同様の条件で、各負極活物質の符号に対応する負極b~vを作製した。

【0112】

(正極の作製)

本検討においては、正極の活物質として、Co₃O₄とLi₂CO₃との混合物を大気雰囲気下950℃で焼成後、粉碎・粒度調整して作製したLiCoO₂を使用した。正極板の作製に際しては、100重量部の正極活物質に、導電材としてアセチレンブラック(AB)を3重量部加えて、乾式ミキサー内で十分に混合分散した後、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)を5重量部添加し、溶剤のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を適宜加えながら混練して、合剤スラリーを作製した。

40

【0113】

こうして作製したスラリーを、アルミニウム箔(厚み20 μ m)の両面に塗工機を用いて一定厚みに塗布し、100℃のドライエアで乾燥させ、ロールプレスを用いて圧延した。ここでは、合剤層の密度(ABとPVDFの重量も含めた値)が3.7g/cm³で、その厚みが70 μ m(電極の厚みは約160 μ m)となるように調整した。そして、これを所

50

定の大きさに裁断加工して、集電のためのアルミニウム製リードを取りつけて正極とした。

【0114】

(リチウム二次電池の作製)

上記のような手順で作製した負極a、 LiCoO_2 正極、および両者を物理的に隔絶するためのポリエチレン製多孔膜セパレータ(厚み $25\mu\text{m}$)の真空乾燥を、余分な水分を除去する目的で、それぞれ実施した。負極と正極は 100°C で8時間、セパレータは 50°C で12時間の真空乾燥を行った。

【0115】

続いて、負極aと正極とを、セパレータを挟持して捲回し、図1中に示したような概四角柱状(横断面形状がおおよそ長形状)の極板群1を形成した。この概四角柱状の極板群1を、533048サイズ(厚さ 5.3mm ×幅 30mm ×高さ 48mm)の角型アルミニウム合金製電池ケース4に挿入した。そして、上部の封口板5に正極リード2を溶接し、絶縁性ガasketにより封口板とは電氣的に隔絶された負極端子6に負極リード3を溶接した。その後、封口板5を、レーザー溶接によって電池ケース4に接合した。続いて、封口板5が具備する注入口から非水電解液を注入し、極板群1に真空含浸させた。

【0116】

そして、注入口が開いたままの状態、初回の部分充電を施した。初回充電の初期段階に、負極上で皮膜形成に伴って電解液分解等が起こり、ガスが発生する。このガスは十分に拡散除去させた。その後、注入口を、アルミニウム合金製の封栓7で塞ぎ、これをレーザーで溶融し、次いで固化させて、注入口を封止した。こうして、負極aを用いたリチウム二次電池a(設計容量が 800mAh)を得た。

【0117】

また、負極aの代わりに負極b～vを用いること以外、すべて上記と同じ条件で、それぞれの負極に対応するリチウム二次電池b～vを作製した。ここで、極板群の構成、正・負極リードの溶接、封口板のケースへの接合、電解液の注入・含浸、初回の部分充電、封栓による密閉化、の各工程は、すべて露点が -40°C 以下のドライエア雰囲気下で実施した。

【0118】

また、非水電解液には、エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とジエチルカーボネート(DEC)とを、体積比1:2:1で混合した溶媒に、 1.0M (M:モル/L)の濃度となるように LiPF_6 を溶解させた溶液を使用した。電解液の注液後、電池の初回の部分充電は、 20°C 雰囲気下で、充電レート 0.1C (ここでは $1\text{C}=800\text{mA}$ と仮定して 80mA)で2時間実施した。

【0119】

(電池特性評価)

上記で作製したリチウム二次電池に対し、以下の電池特性の評価を実施した。▲1▼不可逆容量の測定

上記で作製した22種のリチウム二次電池に対して、以下のパターンで、充放電サイクルを3サイクル行なった。

- ・充電: 定電流方式 0.2C (160mA)、終止電圧 4.1V
- ・放電: 定電流 0.2C (160mA)、放電カット電圧 3.0V
- ・雰囲気温度: 20°C

そして、以下の計算によって、各電池の初期不可逆容量を算出した。

初期不可逆容量 = { (電池作製時の初回部分充電容量: 160mAh) + (上記3サイクルの合計充電容量) - (上記3サイクルの合計放電容量) } / 3

【0120】

▲2▼高率放電特性

不可逆容量の測定が終わった22種のリチウム二次電池に、以下に示す充放電試験を行って、放電容量の比率(2C 放電容量 C_2 と 0.2C 放電容量 $C_{0.2}$ との比率: $C_2/C_{0.2}$)

。、 C_{20} を算出して、各電池の高率放電特性を評価した。ここで、試験に際しての雰囲気温度は20℃とした。

【0121】

第1サイクル(0.2C放電)

・充電： 定電流定電圧方式 0.7C(560mA)、充電制御電圧4.2V、合計充電時間2.5時間

・放電： 定電流 0.2C(160mA)、放電カット電圧3.0V

第2サイクル(2C放電)

・充電： 定電流定電圧方式 0.7C(560mA)、充電制御電圧4.2V、合計充電時間2.5時間

・放電： 定電流 2C(1600mA)、放電カット電圧3.0V

【0122】

▲3▼低温放電特性

不可逆容量の測定が終わった22種のリチウム二次電池に対して、▲2▼とは異なる以下に示す充放電試験を行って、放電容量の比率(−10℃下における1Cでの放電容量 C_{-10} と、20℃下における1Cでの放電容量 C_{20} との比率： C_{-10}/C_{20})を算出することにより、低温放電特性を評価した。

【0123】

第1サイクル(20℃)

・充電： 定電流定電圧方式 0.7C(560mA)、充電制御電圧4.2V、合計充電時間2.5時間、雰囲気温度20℃

・放電： 定電流 1C(800mA)、放電カット電圧2.5V

(容量は3.0Vまでの放電量で算出)

雰囲気温度20℃

【0124】

第2サイクル(−10℃)

・充電： 定電流定電圧方式 0.7C(560mA)、充電制御電圧4.2V、合計充電時間2.5時間、雰囲気温度20℃

・放電： 定電流 1C(800mA)、放電カット電圧2.5V

(容量は3.0Vまでの放電量で算出)

雰囲気温度 −10℃

【0125】

▲4▼サイクル寿命特性

不可逆容量の測定が終わった22種のリチウム二次電池に対して、以下の充放電を500サイクル繰り返した。そして、500サイクル時の容量 C_{500} と初回サイクルの容量 C_{1st} とを比較して、容量の維持率(C_{500}/C_{1st})を求めた。また、上記のような角型リチウム二次電池に特有の現象として現れる、サイクルに伴う厚み方向への電池ケースの膨れ(膨張)についても、初期からのケースの膨れ量(mm)として測定した。

【0126】

・充電： 定電流定電圧方式 0.7C(560mA)、充電制御電圧4.2V、合計充電時間2.5時間

・充電後休止： 30分

・放電： 定電流 0.7C(560mA)、放電カット電圧3.0V

・放電後休止： 30分

・評価雰囲気温度： 20℃

【0127】

以上の電池評価の結果を表3にまとめて示す。表3では、電池aの評価結果の値を100として規格化し、各電池b～vの性能を相対的に比較した。表3において、本発明における電池a～dは、天然黒鉛を主体とした負極を用いた電池q～vに比べると、すべての特性において明らかに優れている。また、人造黒鉛を主体とした負極を用いた電池e～pと

10

20

30

40

50

比較しても、若干不可逆容量が大きいという欠点はあるが、放電レート比率、低温放電特性、500サイクル時容量維持率といった他特性においては、電池a～dが優れており、電池膨れも十分に抑制されている。

【0128】

【表3】

電池の種類	初期 不可逆容量 100(基準)	高率放電特性 100(基準)	低温放電特性 100(基準)	サイクル寿命特性	
				容量維持率 100(基準)	電池ケース膨れ量 100(基準)
電池a(本発明)	98	101	102	103	98
電池b(本発明)	99	102	101	101	101
電池c(本発明)	99	104	103	103	99
電池d(本発明)	95	95	89	91	128
電池e(比較例)	96	97	90	92	129
電池f(比較例)	94	98	88	93	125
電池g(比較例)	98	98	91	92	123
電池h(比較例)	99	99	89	91	120
電池i(比較例)	97	100	90	92	117
電池j(比較例)	98	98	92	98	121
電池k(比較例)	96	88	91	98	118
電池m(比較例)	92	100	93	82	144
電池n(比較例)	91	99	92	83	139
電池o(比較例)	104	94	91	85	155
電池p(比較例)	105	95	89	86	150
電池q(比較例)	130	95	99	62	238
電池r(比較例)	133	93	98	65	215
電池s(比較例)	128	92	100	66	209
電池t(比較例)	112	97	100	81	185
電池u(比較例)	111	98	101	82	165
電池v(比較例)	115	95	100	85	172
備考	値が大きいほど 不可逆容量が大	値が大きいほど 放電レート比率が良好	値が大きいほど 低温放電が良好	値が大きいほど 容量維持が良好	値が大きいほど 膨れ量が大

【0129】

このように、本発明の電池a～dが他より優れるという傾向が得られた理由は、負極の主

10

20

30

40

50

活物質である人造黒鉛粒子Aの粉末物性に基づく部分が大きいと考えられる。

まず、高率放電特性が高い点については、人造黒鉛粒子A 1およびA 2が、その製造プロセスに依存して、十分に発達した黒鉛結晶がランダムな方向に配向した粒子になっているため（粉末物性値： I_{002}/I_{110} 値が十分に小さいため）と考えられる。すなわち、本実施例のように合剤密度（CMC、SBRの重量も含めた値）が 1.70 g/cm^3 に達するような高密度負極内においては、一部の黒鉛粒子が銅芯材の面方向に配向すると考えられる。しかしながら、粒子内のランダムに存在する黒鉛結晶子は、その配向の影響を受けず、黒鉛粒子と電解液との間で、 Li イオンの吸蔵・放出が円滑に進行し得ると推察される。

【0130】

低温放電特性に関しては、負極合剤の電子伝導性（極板抵抗）が大きく影響していると推測される。

本発明の電池a～dで用いた人造黒鉛粒子A 1およびA 2の基材であるバルクメソフェーズピッチは、針状コークスよりも易黒鉛化性であり、黒鉛化によって黒鉛結晶構造が十分に発達している。そのため、針状コークスを基材に用いた黒鉛粒子C 1およびC 2（電池e～j）に比べると、粒子自体の電子伝導性が高い。

【0131】

また、電池kおよびlに用いたメソフェーズ炭素由来の他の人造黒鉛粒子D（黒鉛化ミルドMCF：細長い柱状）、電池mおよびnに用いた黒鉛粒子E（黒鉛化MCMB：真球形状）に比べると、粒子A 1およびA 2は形状が適度な塊状である。そのため、粒子A 1およびA 2は、黒鉛粒子B 1およびB 2と多数の接触点を確保でき、負極合剤全体の電子伝導性が高くなる。従って、低温放電に際しての放電電圧の低下の度合いが少なくなつて、優れた低温放電特性を確保したと考えられる。また、人造黒鉛粒子F（黒鉛化バルクメソフェーズ）を用いた電池oおよびpとの低温放電特性の差に関しては、先述のように、負極黒鉛粒子A 1およびA 2内では黒鉛結晶がランダムな方向に配向して存在する点が影響したものと考えられる。

【0132】

ところで、表3から明らかなように、例えば比較人造黒鉛粒子C 1だけを単独で用いた電池eと、比較人造黒鉛粒子C 1および球状黒鉛粒子B 1もしくはB 2との混合物を用いた電池fおよびgとを比較すると、性能上、大きな差異は見られない。このことは、人造黒鉛粒子A 1またはA 2の代わりに比較人造黒鉛粒子C 1を用いたとしても、本発明と同様の効果が得られないことを示している。つまり人造黒鉛粒子A 1またはA 2と、球状黒鉛粒子B 1またはB 2との組み合わせにおいて、特に優れた特性の負極や電池を得ることができると言える。

【0133】

なお、比較人造黒鉛粒子C 1だけを単独で用いた電池eの負極では、圧延の際に、人造黒鉛の微粉を生成し、これが球状黒鉛粒子B 1またはB 2と同様の作用を担っていると考えられる。そのため、電池eと電池fおよびgとの間に特性上の差異が現れないものと推測される。負極eの圧延の際に人造黒鉛の微粉が生成すると考えられるのは、比較人造黒鉛粒子C 1の製造工程が、黒鉛の粉碎工程を有するため、一次粒子の結合が弱くなっていると考えられるからである。

【0134】

本発明の電池a～dでは、充放電サイクル特性が他より優れ、充放電に伴う電池膨れの程度も少ないという点に関しては、以下が主な要因と考えられる。

(1) 本発明の電池で用いたような負極活物質粒子a～dでは、人造黒鉛粒子A 1ないしはA 2の空隙を埋めるように、球状黒鉛粒子B 1ないしはB 2が、最適に配置している。そのため、合剤密度を 1.70 g/cm^3 に達するほど高くしても、合剤層の表面付近にある黒鉛粒子が破碎・崩壊等を起こして銅芯材の面方向に配向することが防がれる。そして、合剤内への電解液の浸透性（含浸性）が妨げられることもない。つまり、合剤層内部においても、高い電解液の浸透性（含浸性）が確保されるので、長期のサイクルで電解液

10

20

30

40

50

の分解・減少が部分的に起こっても、円滑な充放電反応は確保される。

【0135】

(2) 主活物質の人造黒鉛粒子A1およびA2の黒鉛結晶子が、ランダムな方向に配向しているため、充放電サイクルの繰り返し(Liイオンの挿入・脱離)に伴う粒子の膨張・収縮の程度が少なく、負極の厚みの増加(膨潤)の程度が少ない。

【0136】

(3) 前記(2)にも関連するが、人造黒鉛粒子A1およびA2は、充放電サイクルの繰り返しに伴う粒子の膨張・収縮の程度が少ないため、サイクルの進行に伴う黒鉛活物質粒子の割れが発生しにくい。従って、黒鉛活物質粒子の割れ(新規黒鉛エッジ面の露出)によって引き起こされる、ガス発生を伴った電解液の分解消費反応が抑制される。

10

【0137】

(4) メソフェーズ炭素由来の人造黒鉛粒子では、一般に、高率充電時のLiイオンの受け入れ性能が、低い傾向にある。しかしながら、人造黒鉛粒子A1ないしはA2の表面の濡れ性(表面官能基の種類や濃度に依存する)は、バルクメソフェーズピッチ粉碎粒とピッチないしは熱硬化性樹脂との造粒・黒鉛化によって、変化しており、比較的高い水準にまで改善されている。そのため、充放電サイクルの進行に伴う負極表面への金属リチウムの析出現象が抑制される。

特に、本発明の電池a~dは、人造黒鉛粒子A1およびA2と製法的に類似した人造黒鉛粒子C1およびC2を用いた電池e~jに比べて、充放電サイクル特性に優れている。その理由については、詳細なメカニズムは解明できないが、以下のような点が考えられる。

20

【0138】

(5) 人造黒鉛粒子A1およびA2は、炭素化・黒鉛化の後に粉碎工程を行わないため、円形度が大きくて、タップ密度の高い粒子となっている。従って、これを用いて作製した高密度負極中の粒子の破碎(崩壊)の程度は、人造黒鉛粒子C1およびC2を用いて作製した高密度負極e~jに比較して少ない。

【0139】

(6) 人造黒鉛粒子を作製する際に使用した基材炭素源の差、すなわちバルクメソフェーズピッチ粉碎粒と針状コークスとの差により影響されて、充放電サイクルによる黒鉛粒子の割れの進行度合いは、人造黒鉛粒子A1およびA2の方が、人造黒鉛粒子C1およびC2よりも少なくなる。ここで、初期10サイクルの充放電を繰り返した電池(放電状態)と、500サイクル後の電池(放電状態)とを、分解して、負極合剤を抽出・洗浄し、BET法によって活物質粒子の比表面積を測定した。その結果、電池a~d(負極a~d)の方が、電池e~j(負極e~j)よりも、初期から粒子の比表面積が小さく、また、サイクルに伴う粒子の比表面積の増加度合いも小さいことが実際に確認された。

30

【0140】

(安全性試験)

リチウム二次電池の黒鉛負極は、一般に、電池の熱安定性との相関が強いと考えられている。ここで、リチウム二次電池の熱安定性(熱暴露)の評価法・評価基準等に関しては、各種規格・ガイドラインが存在するが、統一されたものではない。そこで、本検討では、比較的厳しく、かつ負極種の違いがなるべく明確に反映される条件として、以下の条件を採用し、電池の耐熱試験を行なった。

40

【0141】

まず、上記の負極a~vに対応する22種のリチウム二次電池を、20℃雰囲気下、充電レート0.1C(80mA)の定電流および2時間の定電圧保持で4.3Vまで充電した。そして、電池の表面温度をモニターできるように、電池に熱電対をとりつけて、20℃雰囲気の恒温槽内で宙づりとした。そして、恒温槽の温度を5℃/分で165℃まで昇温した後に、165℃で保持した。

【0142】

この試験においては、恒温槽の温度を165℃に保持しても、充電状態にある負極黒鉛活物質粒子の一部が電解液もしくは結着剤と反応したり、黒鉛表面の被膜が分解したりして

50

、反応熱を発生する。従って、電池表面温度は165℃以上の温度にまで到達する。そして、この際の最高到達温度が極端に高いと、電池内部の正極（ないしは負極の）連鎖的な発熱反応（熱暴走）もしくは急激なセパレータ収縮に伴う内部短絡を引き起こしてしまう。電池の最高到達温度が低いものほど、電池の安全性が高いと言える。結果をまとめて表4に示す。

【0143】

【表4】

電池の種類	電池の 最高到達温度 [℃]	電池の種類	電池の 最高到達温度 [℃]
電池a(本発明)	169	電池n(比較例)	174
電池b(本発明)	169	電池o(比較例)	175
電池c(本発明)	169	電池p(比較例)	174
電池d(本発明)	168	電池q(比較例)	184
電池e(比較例)	178	電池r(比較例)	188
電池f(比較例)	179	電池s(比較例)	187
電池g(比較例)	177	電池t(比較例)	175
電池h(比較例)	179	電池u(比較例)	181
電池i(比較例)	183	電池v(比較例)	180
電池j(比較例)	181		
電池k(比較例)	177		
電池l(比較例)	176		
電池m(比較例)	175		

10

20

【0144】

この結果から、耐熱試験での優劣は、負極を形成する黒鉛粒子のBET比表面積と非常に相関性が高いことが理解される。本発明の電池a～dで用いた負極に関しては、主黒鉛活物質粒子A1およびA2のBET比表面積が、 $0.4 \sim 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ と、いずれも $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の低い水準に抑制されている。このことが、耐熱性という観点では、非常に有利であることが解る。また、電池a～dで用いている負極の球状黒鉛粒子B1およびB2のBET比表面積は、 $6.9 \sim 7.2 \text{ m}^2/\text{g}$ と、かなり大きい値である。これに関しては、可能な限りBET比表面積を低減したものをを用いることが、より一層好ましいと言える。

30

【0145】

以上の検討結果から、本発明の電池a～dは、高い放電特性と優れたサイクル寿命特性を持ち合わせると同時に、高い安全性も確保していることが確認できる。

ここで、電池の形態に関して、実施例中では、概四角柱状の電極群を角型アルミニウム合金製電池ケースに挿入する形態（図1）としたが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、概四角柱状ないしは楕円柱状に捲回してなる電極群を、アルミニウム箔と樹脂膜とのラミネートシートからなるケースに封入し、非水電解液を注入した形態のリチウム二次電池としても、同様に放電特性、サイクル寿命特性および安全性に優れ、高エネルギー密度を有し、しかも薄型かつ軽量のリチウム二次電池を得ることができる。

40

【0146】

同様に、負極合剤層の密度を $1.6 \sim 1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ と高く設定した負極と、高密度に充填した正極と、セパレータとを組み合わせ、円柱（スパイラル）状に構成した電極群を作製し、ニッケルめっき鋼板製の円筒ケース内に収容し、非水電解液を注入した形態としても、やはり放電特性、サイクル寿命特性および安全性に優れた $400 \text{ Wh}/\text{L}$ レベルの高容量リチウム二次電池を得ることができる。

【0147】

また、人造黒鉛粒子A1ないしはA2の作製に際して、平均粒子径が $13 \mu\text{m}$ のバルクメソフェーズピッチ粉碎粒を基材として用いたが、これに限定されるものではない。平均粒子径が $7 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度のものであれば、同様の人造黒鉛粒子を作製することができる。

50

【0148】

また、バインダーとして、コールタールピッチ（石炭ピッチ）およびフェノール樹脂を用いたが、石油ピッチ、ナフタレンピッチ等のピッチ、ポリイミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、フルフリルアルコール樹脂等の熱硬化性樹脂を用いることも可能である。

【0149】

また、混練・造粒において、基材とバインダーとの配合比を85:15（重量比）、温度を200℃、時間を120分、混練装置をZ型のニーダとしたが、これらの条件に限定されるものではない。得られる造粒物の円形度が0.85~0.95、平均粒子径 D_{50} が15~30 μm 、 D_{10}/D_{90} の値が0.2~0.5となるように各条件を調整すればよい。

【0150】

また、造粒物の炭素化（焼成）の温度を800℃としたが、700~1500℃の非酸化性雰囲気であればよい。また、黒鉛化の温度を2950℃としたが、2500~3000℃の非酸化性雰囲気で加熱して、十分に黒鉛化を進行させれば、同様の人造黒鉛粒子を得ることができる。

【0151】

また、球状黒鉛粒子として、粉碎した鱗片状天然黒鉛をカウンター式のジェットミル内で衝撃を与えて球形化・分級した粒子B1、ないしは針状コークス粉末を黒鉛化した後、同様の球形化・分級を行った粒子B2を用いたが、これに限定されるものではない。特に、天然黒鉛を原料とする方が、黒鉛粒子から最も大きな可逆容量を得ることができるとともに、黒鉛化工程が省けるため、安価な粒子とすることができる。

【0152】

この球形化手段としては、カウンター式のジェットミル内での衝撃法に限らず、原鉱からの粉碎設備・条件に、各種改善を加えること等によっても、同様に D_{50} が5~15 μm で、円形度が0.88~1と大きい球状黒鉛粒子を得ることができる。

【0153】

また、球状黒鉛粒子は、黒鉛負極の安全性（耐熱性）という観点から、BET比表面積をできるだけ低くしたものであることが好ましく、このための表面改質（被覆処理等）を行ったものが最も好適である。

【0154】

また、負極活物質の作製に際して、球状黒鉛粒子B1ないしはB2の活物質全体に対する配合比を25重量%としたが、5~45重量%の範囲であれば同様の効果を得ることができる。

【0155】

また、負極合剤の作製に際して、ゴム状結着剤にスチレンブタジエンゴム（SBR）を用いたが、類似のブタジエン誘導体からなるゴム状結着剤として、ブタジエンと、芳香族ビニルモノマーと、エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーとの共重合体からなるゴム状高分子を結着剤に用いても、同様の負極を作製することができる。ここで、芳香族ビニルモノマーには、スチレン、 α -メチルスチレン等を用いることができ、エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーには、アクリル酸エステル（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル等）やメタクリル酸エステル（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル等）を用いることができる。

【0156】

また、ゴム状結着剤の添加量を、負極活物質重量に対して2重量%としたが、例えば3重量%以下であれば、負極特性を損なうことなく、電池を作製することができる。

【0157】

さらに、合剤層の密度が1.7 g/cm^3 で、その厚みが70 μm となるように圧延を調整して負極を作製したが、合剤密度が1.6~1.8 g/cm^3 であり、合剤厚みが例えば40~100 μm であれば、同様の優れた特性を有するリチウム二次電池を作製するこ

とができる。

【0158】

さらに、非水電解液には、エチレンカーボネート（EC）と、エチルメチルカーボネート（EMC）と、ジエチルカーボネート（DEC）とを、体積比1：2：1で混合した溶媒に、1.0Mの濃度となるようにLiPF₆を溶解させた溶液を用いたが、これに限定されるものではない。

【0159】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、高エネルギー密度のリチウム二次電池の充放電サイクル特性を大幅に改善することができ、同時に放電レート特性、低温放電特性および安全性（¹⁰耐熱性）にも優れた電池を提供することが可能となる。従って、産業上の価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

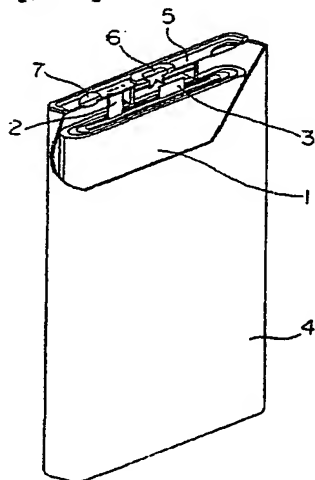
【図1】 実施例で作製したリチウム二次電池の一部を切り欠いた斜視図である。

【符号の説明】

- 1 極板群
- 2 正極リード
- 3 負極リード
- 4 電池ケース
- 5 封口板
- 6 負極端子
- 7 封栓

20

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 4/66

A

H 0 1 M 10/40

Z

(72)発明者 福本 友祐

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 山本 典博

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 藤原 昌三

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

F ターム (参考) 5H011 AA03 AA09 AA13 BB03 CC06 CC10

5H017 AA03 AS01 AS10 CC01 EE01 HH05

5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ12 AK03 AL07 AM03 AM05 AM07 BJ02

BJ14 CJ02 CJ08 DJ02 DJ08 DJ16 DJ17 EJ01 EJ03 EJ13

HJ01 HJ05 HJ07 HJ08 HJ13 HJ14

5H050 AA02 AA06 AA07 AA08 AA15 AA19 BA17 CA08 CB08 DA11

EA28 FA05 FA17 FA19 GA02 GA05 GA06 GA10 HA01 HA05

HA07 HA08 HA13 HA14

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)